



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08133910 A**(43) Date of publication of application: **28.05.96**

(51) Int. Cl

**A01N 37/34**  
**A01N 25/22**  
**A01N 41/10**  
**/(A01N 37/34 , A01N 31:08 ), (A01N 41/10**  
**, A01N 37:34 )**

(21) Application number: **07256913**(22) Date of filing: **07.09.95**(30) Priority: **13.09.94 JP 06217760**(71) Applicant: **TAKEDA CHEM IND LTD**

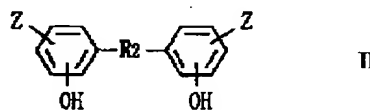
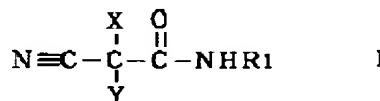
(72) Inventor: **KUBOTA HISAO**  
**ENDO TOSHIO**

(54) **GERMICIDE AND STERILIZATION**

## (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a germicide capable of stabilizing a halocyanoacetamide compound, suppressing its decomposition due to sunlight and hydrolysis, free from skin irritation and excellent in stability and handleability.

CONSTITUTION: This germicide contains (A) a halocyanoacetamide compound, preferably a compound of formula I (X is a halogen; Y is a halogen or H, R<sub>1</sub> is H or a lower alkyl), e.g. 2,2-dibromo-3-nitrylopropionic amide or its salt and (B) a bisphenol-based compound, preferably a compound of formula II (Z is H, a halogen or an alkyl; R<sub>2</sub> is a direct bond or a spacer), e.g. 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. The component A is used in an amount of 0.1-3mol, especially 0.5-1.5mol based on 1mol of the component B. The formation of clathrate compound, e.g. clathrate compound of the component A with the component B obtained by mixing both components is desirable. Further effect such as prevention of skin irritation in addition to stability is obtained by using the clathrate compound.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-133910

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 37/34	1 0 1	9155-4H		
25/22				
41/10	B			
// (A 0 1 N 37/34				
31:08)				

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-256913	(71) 出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月7日	(72) 発明者	窪田 尚生 大阪府茨木市五十鈴町13-13ベルテイスズ102
(31) 優先権主張番号	特願平6-217760	(72) 発明者	遠藤 敏夫 大阪府三島郡島本町広瀬5-13-24
(32) 優先日	平6(1994)9月13日	(74) 代理人	弁理士 鍛田 充生 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 殺菌剤および殺菌方法

(57) 【要約】

【課題】 ハロシアノアセトアミド化合物を安定化し、日光や加水分解による分解を抑制し、皮膚刺激性がなく、安定性及び取り扱い性の高い殺菌剤を得る。

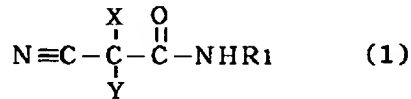
【解決手段】 ビスフェノール系化合物と組み合わせることにより、ハロシアノアセトアミド化合物が安定化した殺菌剤を得る。ハロシアノアセトアミド化合物には、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどが含まれ、ビスフェノール系化合物には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが含まれる。ハロシアノアセトアミド化合物とビスフェノール系化合物とは包接化合物を形成してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを含有する殺菌剤。

【請求項 2】 ハロシアノアセトアミド化合物が一般式 (1)

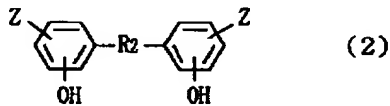
【化 1】



(式中、X はハロゲン原子、Y はハロゲン原子又は水素原子、R<sub>1</sub> は水素原子又は低級アルキル基を示す。) で表される化合物である請求項 1 記載の殺菌剤。

【請求項 3】 ビスフェノール系化合物が一般式 (2)

【化 2】



(式中、Z はそれぞれ同一または異なって水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、R<sub>2</sub> は結合手又はスペーサーを示す。) で表される化合物である請求項 1 記載の殺菌剤。

【請求項 4】 スペーサーが低級アルキレン基またはスルホニル基である請求項 3 記載の殺菌剤。

【請求項 5】 ハロシアノアセトアミド化合物が 2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドである請求項 1 記載の殺菌剤。

【請求項 6】 ビスフェノール系化合物が、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホンおよび 2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホンから選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の殺菌剤。

【請求項 7】 ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との包接化合物で構成された殺菌剤。

【請求項 8】 請求項 1 又は 7 記載の殺菌剤を、被処理液に添加する殺菌方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを含有し、薬剤安定性に優れる殺菌剤及びそれを用いた殺菌方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】産業用水の需要の増加に伴い、再循環用水系の利用が盛んに行われているが、このような利用に際し微生物の増殖の制御と抑制は重要な問題である。ま

た、これら産業用水以外にも産業資材の多様化に伴い、微生物の増殖による災害、かび発生による災害は広範にわたっている。とりわけ、製紙工程における用水、工業用冷却水、あるいは金属加工用潤滑油、水性エマルジョン、水泳プールなどに寄生する微生物 (菌類、細菌類、酵母、藻類など) によるスライム問題、微生物災害などに対する対策が急務とされている。最近、これら微生物の発生を防止し或いは除去するため、広い抗菌スペクトルを持ち、例えば、バクテリア、酵母、かびなどに対して優れた抗菌作用を有するハロシアノアセトアミド化合物が殺菌剤として使用されている。例えば、特開昭 61-83105 号公報、特開昭 62-70301 号公報、特開平 3-176407 号公報および特開平 5-201810 号公報には、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンなどのイソチアゾロン化合物と、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどのハロシアノアセトアミド化合物とを含む抗菌剤が開示されている。

【0003】特開平 4-9305 号公報には、イソチアゾロン化合物と、この化合物を溶解させるための水性溶媒と、安定化成分としての 2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドとを含む水性製剤が開示されている。

【0004】さらに、特開昭 60-231603 号公報には、ハロニトロアルコールと、シアノアセトアミド化合物とを組合せた防菌剤が開示され、特開平 2-42007 号公報には、2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-ジアセトキシプロパンと、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンなどのイソチアゾロン化合物、プロモニトロエタノール、ハロシアノアセトアミド化合物 (2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなど) から選択された殺菌剤とを組合せた工業用殺菌剤が開示されている。

【0005】しかし、ハロシアノアセトアミド化合物は皮膚刺激性があり、取り扱い上注意が必要である。また、日光、或いは水による加水分解などにより容易に分解することが知られている (ジャーナル・オブ・アグリカルチャル・アンド・フードケミストリー第 21 巻、No. 5, 1973)。そのため、日光などの光線、湿気の存在する場所などでの保管が困難であり、ハロシアノアセトアミド化合物の分解により着色して品質が著しく低下し、安定した製剤を提供することが困難である。また、ハロシアノアセトアミド化合物の分解に伴って、有毒なシアンガスが生成する。そのため、取り扱い上、非常に危険であり、シアングスの生成を防止することも急務とされている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩が安定化した殺菌剤を提供することにある。本発明の他の目的

は、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩を含むにも拘らず、皮膚刺激性がなく、安定性及び取り扱い性が高く、長期間に亘りハロシアノアセトアミド化合物又はその塩の活性を維持できる殺菌剤を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、日光や加水分解などによる分解を抑制でき、有毒ガスなどを生成することのない殺菌剤を提供することにある。

## 【0007】

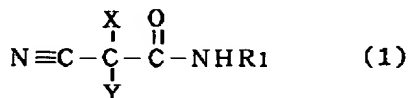
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とともにビスフェノール化合物を共存させると、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩が安定化することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の殺菌剤は、(1) ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを含有している。この殺菌剤において、

(2) ハロシアノアセトアミド化合物は一般式 (1)

## 【0009】

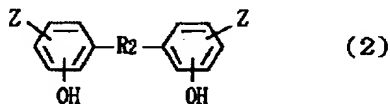
## 【化3】



(式中、Xはハロゲン原子、Yはハロゲン原子又は水素原子、R<sub>1</sub>は水素原子又は低級アルキル基を示す。) で表される化合物であってもよく、(3) ビスフェノール系化合物は一般式 (2)

## 【0010】

## 【化4】



(式中、Zはそれぞれ同一または異なって水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、R<sub>2</sub>は結合手又はスペーサーを示す。) で表される化合物であってもよい。

(4) 前記スペーサーR<sub>2</sub>は低級アルキレン基またはスルホニル基であってもよい。(5) 前記ハロシアノアセトアミド化合物には、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどが含まれ、(6) ビスフェノール系化合物には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホンおよび2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホンなどが含まれる。本発明の殺菌剤は、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との包接化合物で構成されていてもよい。本発明の方法では、前記殺菌剤を、被処理液に添加することにより殺

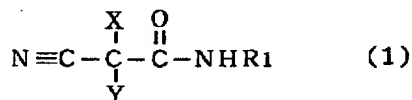
菌する。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるハロシアノアセトアミド化合物は、代表的には一般式 (1) などと表される。

## 【0012】

## 【化5】



(式中、Xはハロゲン原子、Yはハロゲン原子又は水素原子、R<sub>1</sub>は水素原子又は低級アルキル基を示す) XおよびYで表されるハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれる。好ましいハロゲン原子には、塩素原子又は臭素原子、特に臭素原子が含まれる。前記式 (1) で表される化合物において、X、Yが共にハロゲン原子、特に臭素原子であるハロシアノアセトアミド化合物が好適である。

【0013】R<sub>1</sub>の低級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素数1~6程度の直鎖状又は分枝鎖状低級アルキル基が挙げられる。好ましいR<sub>1</sub>には、水素原子、又はC<sub>1-3</sub>アルキル基が含まれ、特に水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。さら好ましいR<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基である。

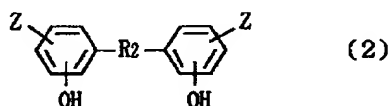
【0014】ハロシアノアセトアミド化合物 (1) の具体例としては、例えば、2-クロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、2-ブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどの2-ハロ-3-ニトリロプロピオンアミド；2, 2-ジクロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、2-クロロ-2-ブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどの2, 2-ジハロ-3-ニトリロプロピオンアミド；N-メチル-2-クロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、N-メチル-2-ブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどのN-C<sub>1-3</sub>アルキル-2-ハロ-3-ニトリロプロピオンアミド；N-メチル-2, 2-ジクロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、N-メチル-2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドなどのN-C<sub>1-3</sub>アルキル-2, 2-ジハロ-3-ニトリロプロピオンアミドなどが挙げられる。これらの化合物は単独で又は二種以上混合して使用できる。ハロシアノアセトアミド化合物の塩としては、例えば、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの無機酸塩、酢酸塩、トリクロロ酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、メタンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの有機酸塩が例示できる。

【0015】好ましいハロシアノアセトアミド化合物には、2, 2-ジクロロ-3-ニトリロプロピオンアミド、2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミド、N-メチル-2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミドなどが含まれる。ハロシアノアセトアミド化合物としては、2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミドなどを用いる場合が多い。

【0016】本発明に用いられるビスフェノール系化合物は、代表的には一般式(2)

【0017】

【化6】



(式中、Zはそれぞれ同一または異なって水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、R<sub>2</sub>は結合手又はスペーサーを示す。)などで表される。Zで表されるハロゲン原子には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれる。好ましいハロゲン原子は、塩素原子又は臭素原子、特に塩素原子である。Zで表されるアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などのC<sub>1-6</sub>アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基には、C<sub>1-4</sub>アルキル基、特にメチル基またはエチル基が含まれる。なお、ビスフェノール化合物(2)のベンゼン環には、芳香族環、例えば、ベンゼン環、複素環などが縮合していてもよい。

【0018】R<sub>2</sub>で表されるスペーサーとしては、例えば、アルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、2, 2-ジメチルメチレン、2, 2-ジメチルエチレン、テトラメチレンなどの直鎖状又は分枝鎖状C<sub>1-10</sub>アルキレン基)、アルケニレン基(例えば、ビニレン基、プロペニレン基など)、シクロアルキレン基(例えば、1, 4-シクロアルキレン、1, 1-シクロアルキレン基など)、スルホン基-SO<sub>2</sub>-, スルフィニル基-SO-, スルフィド基-S-, 酸素原子、オキシ基>CO、チオキシ基>SO、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基などの飽和脂肪族ジカルボニル基-OCRCO- (Rは炭素数1~10程度のアルキレン基を示す)、チオカルボニル基>CS、イミノ基>NH、ヒドラゾ基-NH-NH-、アゾ基-N=N-、ウレイレン基-NHCONH-などが例示できる。

【0019】スペーサーR<sub>2</sub>がアルキレン基である化合物(2)としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニル

メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンなどが例示できる。

【0020】スペーサーR<sub>2</sub>がアルケニレン基である化合物(2)としては、例えば、1, 1, 4, 4-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブチン-1, 4-ジオール、1, 1, 6, 6-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール、4, 4'-ジヒドロキシルベンジルスルホン酸などが挙げられる。スペーサーR<sub>2</sub>がシクロアルキレン基である化合物(2)には、例えば、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどが含まれる。

【0021】スペーサーR<sub>2</sub>がスルホン基である化合物(2)には、例えば、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルスルホン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロロフェニルスルホンなどが含まれ、スペーサーR<sub>2</sub>がスルフィニル基である化合物

(2)としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルフィン、ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)スルフィンなどが挙げられる。スペーサーR<sub>2</sub>がスルフィド基である化合物としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

【0022】R<sub>2</sub>が酸素原子である化合物には、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、R<sub>2</sub>がオキシ基である化合物には、例えば、4, 4'-オキシビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1'-オキシビス(2-ナフトール)、2, 2'-オキシビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)などが挙げられ、R<sub>2</sub>がチオキシ基である化合物には、例えば、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1'-チオビス(2-ナフトール)

ル)、2, 2-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などが挙げられる。

【0023】R<sub>2</sub>がマロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基などの飽和脂肪族ジカルボニル基である化合物には、例えば、ジ(4-ヒドロキシベンゾイル)メタン、1, 2-ジ(4-ヒドロキシベンゾイル)プロパン、1, 4-ジ(4-ヒドロキシベンゾイル)ブタンなどが含まれる。R<sub>2</sub>がチオカルボニル基である化合物には、例えば、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオン)、R<sub>2</sub>がイミノ基である化合物には、例えば、ジ(4-ヒドロキシフェニル)アミン、R<sub>2</sub>がヒドラゾ基である化合物には、例えば、4, 4'-ジヒドロキシヒドラゾベンゼン、R<sub>2</sub>がアゾ基である化合物には、例えば、4, 4'-ジヒドロキシアゾベンゼンなどが含まれる。さらに、R<sub>2</sub>がウレイレン基である化合物には、例えば、N, N'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ウレアなどが例示できる。これらの化合物

(2)は単独で又は二種以上混合して使用できる。

【0024】好ましい化合物(2)には、R<sub>2</sub>がアルキレン基(特にC<sub>1-9</sub>アルキレン基)である化合物[例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパンなど]、およびR<sub>2</sub>がスルホニル基である化合物[例えば、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホンなど]などが含まれる。

【0025】本発明の殺菌剤は、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを適当な割合にて混合することにより容易に得ることができる。ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との割合は、安定性を損わない限り広い範囲で選択でき、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩の使用量は、例えば、ビスフェノール系化合物1モルに対して0.1~3モル、好ましくは0.25~2モル、さらに好ましくは0.5~1.5モル程度である。

【0026】さらに、前記成分の混合においては、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との包接化合物、例えば、ビスフェノール系化合物によるハロシアノアセトアミド化合物又はその塩の包接化合物を生成させるのが望ましい。この場合、安定性に加えて、皮膚刺激を防止できるなどのより一層の効果が得られる。さらに高い効果を得るには、ビスフェノール系化合物1モルに対してハロシアノアセトアミド化合物又はその塩が0.1~2モル、0.25~1.5モル、さらに好ましくは0.5~1モルの範囲で包接されていることが好ましい。

【0027】包接化合物は、例えば、次のようにして調製できる。ビスフェノール系化合物に対して0.5~5

0重量倍、好ましくは0.5~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部の溶媒を用いて、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩及びビスフェノール系化合物を溶解する。溶解温度は特に制限されず、溶媒の種類に応じて、20~80℃、好ましくは40~60℃程度の温度で溶解することができる。この場合、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩及びビスフェノール系化合物をそれぞれ異なる溶媒に溶解した後、各溶液を混合してもよく、前記各化合物を同一の溶媒に溶解させてもよい。このようにして調製された混合液に、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩が難溶である媒質(貧溶媒)を加え、結晶を析出させる。前記媒質の使用量は、結晶の析出性を損わない範囲で選択でき、例えば、前記溶媒に対して0.1~50重量倍、好ましくは0.5~20重量倍程度である。結晶を析出させるには、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩が難溶である媒質(貧溶媒)を加えて、例えば、0.5~48時間又はそれ以上の時間で、比較的低温(例えば、-10℃~25℃程度の温度)で放置すればよい。析出した結晶は、濾過などにより溶液と分離した後、減圧乾燥などにより乾燥することにより、ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物との粉末状包接化合物として得ることができる。

【0028】ハロシアノアセトアミド化合物又はその塩とビスフェノール系化合物とを溶解させる溶媒(良溶媒)としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*tert*-ブタノールなどのアルコール系溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテルなどのエーテル系溶媒；例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素系溶媒；塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどの極性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は2種類以上混合してもよい。

【0029】また、ハロシアノアセトアミド化合物が難溶である媒質(貧溶媒)としては、例えば、水；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、流動パラフィンなどの脂肪族

又は脂環族炭化水素などが挙げられる。これらの貧溶媒は単独で又は二種以上混合して使用できる。ハロシノアセトアミド化合物に対する貧溶媒としては、水を用いる場合が多い。

【0030】本発明の殺菌剤の形態は特に制限されず、例えば、粉剤、粒剤、微粉剤、ペースト剤などであってもよいが、通常、乳剤、水和剤、水溶剤、懸濁剤などの液剤として使用する場合が多い。粉剤などにおける固体担体としては、例えば、カオリン、ベントナイト、酸性白土などのクレイ類、タルク類、シリカ類、アルミナ、活性炭などが挙げられ、これらの固体担体は一種又は二種以上使用できる。液剤における溶媒（液体担体）としては、前記成分を溶解又は分散可能な種々の溶媒、例えば、水及び／又は有機溶媒が使用できる。有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭素水素類；ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどの極性溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、グリセリンなどの多価アルコールとその誘導体などが挙げられる。多価アルコールの誘導体には、グリコール系溶媒、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのカルピトール類などが含まれる。これらの溶媒は一種又は二種以上混合して使用できる。

【0031】前記化合物（1）（2）の総使用量は、剤型及び使用目的、用途などによって異なるが、一般には、製剤中0.1～99.9重量%の範囲から選択でき、具体的には、例えば、溶液剤では0.1～20重量%程度、水和剤では10～80重量%程度、粉剤では10～99.9重量%程度の範囲から選択できる。

【0032】さらに、本発明の殺菌剤や包接化合物には、その目的、用途などにおいて公知の種々の添加剤、例えば、他の殺菌剤、界面活性剤、酸化防止剤、安定剤（カルボキシメチルセルロース、アルギン酸とその塩、ポリビニルアルコールなど）、防錆剤などの助剤、香料などを添加してもよい。該殺菌剤としては、イソチアゾリン系化合物（例えば、1，2-ベンツイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-プロモ-2-メチル-4-イソチアゾリン

3-オン、2-エチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-エチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-プロピル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4，5-ジクロロ-2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンなど）、カーバメイト系化合物（例えば、3-ヨード-2-プロピニルブチルカーバメイト、メチル-2-ベンツイミダゾールカーバメイトなど）、アルコール系化合物（例えば、2，2-ジブromo-2-ニトロエタノール、2，2-ジクロロ-2-ニトロエタノール、2-ブromo-2-クロロ-2-ニトロエタノール、2-ブromo-2-ニトロプロパン-1，3-ジオールなど）、ジチオール系化合物（例えば、4，5-ジクロロ-1，2-ジチオール-3-オンなど）などが挙げられる。これら殺菌剤は2種類以上併用してもよい。これらの殺菌剤の使用量は、特に制限されず、例えば、ハロシノアセトアミド化合物およびビスフェノール系化合物の総量100重量部に対して0～200重量部、好ましくは0～100重量部程度の範囲から選択できる。

【0033】界面活性剤としては、石鹸類、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両イオン界面活性剤、高分子界面活性剤などの公知の界面活性剤のいずれでもよい。これらの界面活性剤のうちノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤が好ましく用いられる。ノニオン系界面活性剤には、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなど）、酸化エチレンと酸化プロピレンブロック共重合体などが挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸金属塩、ポリカルボン酸型界面活性剤、ジアルキルスルホコハク酸エステル金属塩、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩、リグニンスルホン酸金属塩などが挙げられ、金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。

【0034】酸化防止剤としては、2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2，2'-メチレンビス[4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール]などのフェノール系酸化防止剤、アルキルジフェニルアミン、N，N'-ジ-*s*-ブチル-*p*-フェニレンジアミンなどのアミン系酸化防止剤などが挙げられる。これら界面活性剤、酸化防止剤などの添加剤は、一般に、製剤全量に対して0～80重量%（例えば、5～80重量%）程度の割合で使用できる。これらの添加剤は、ハロシノアセトアミド化合物とビスフェノール系化合物とを混合する際に添加してもよく、混合した後、製剤化の際に添加してもよい。

【0035】このようにして得られた本発明の殺菌剤

は、皮膚刺激性がなく、優れた抗菌作用を有すると共に、長期間に亘り安定した高い殺菌作用を示す。そのため、種々の被処理液に添加し、高い抗菌・殺菌活性を発現させる上で有用である。具体的には、製紙パルプ工場、冷却水循環工程のスライムコントロール剤や殺菌洗浄剤として利用できると共に、金属加工油剤、カゼイン、澱粉塗工液、水性塗料、水性接着剤の防腐剤などの工業用殺菌剤として使用できる。

【0036】製紙工程に用いる場合、パルプがスラリー状態で存在する場所、例えば、パルプ濃度の比較的低いリフラー、フローボックス、白水ピットなどに殺菌剤を添加するのが好ましい。また、合成樹脂エマルジョン、澱粉糊、にかわ、切削油などには、殺菌剤を直接添加してもよく、或いはその二次製品であるコーティングカラー、塗料、印刷インキ、接着剤、サイズ剤などに殺菌剤を添加してもよい。また、化粧用品、不織布、皮革などの殺菌処理などにも利用できる。

【0037】本発明の殺菌剤は、少量であっても高い殺菌及び抗菌活性が発現するので、被処理液の性質、例えば、分散安定性、流動性などに悪影響を及ぼすことがない。また、安定性が高いので、長期間に亘り高い殺菌及び抗菌活性を持続できる。そのため、殺菌剤の添加量は、被処理液の種類に応じて、例えば、ハロシアンアセトアミド化合物に換算して、0.1～10000ppm、好ましくは1～750ppm、さらに好ましくは5～500ppm程度の範囲から適当に選択できる。殺菌剤の添加量は、ハロシアンアセトアミド化合物に換算して、例えば、製紙工業用水の場合は用水量に対して0.01～200ppm、好ましくは0.1～100ppm程度、合成樹脂エマルジョンに対しては1～1000ppm、好ましくは10～500ppm程度、表面サイズ剤に対しては1～1000ppm、好ましくは10～500ppm程度、澱粉糊をバインダーとして用いるコーティングカラーに対しては1～1000ppm、好ましくは10～200ppm程度である。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の殺菌剤は、ビスフェノール系化合物と組み合わせているので、ハロシアンアセトアミド化合物またはその塩を安定化できる。また、ハロシアンアセトアミド化合物またはその塩を含むにも拘らず、皮膚刺激性がなく、安定性及び取り扱い性が高く、長期間に亘りハロシアンアセトアミド化合物の高い活性を維持できる。さらに、日光や加水分解などによる分解を抑制でき、有毒ガスなどが生成することがなく、殺菌剤として有効に使用できる。

#### 【0039】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1gにクロロホルム11mlを添加し、50℃に加熱して溶解した。この溶液に、メタノール1mlに溶かした2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミド1.06gを加えた。室温に戻し、n-ヘキサン8mlを加え冷蔵庫で1日放置した。生成した結晶を吸引濾過後、減圧乾燥し、粉末の白色結晶1.6gを得た。得られた白色結晶は、素手で取り扱っても皮膚に対する刺激はなかった。この粉末結晶中のハロシアンアセトアミドの含有率を液体クロマトグラフィーで定量したところ、含有率は51.6重量%であった。また、粉末X線解析、赤外吸収スペクトルにより、前記生成物が包接化合物であることを確認した。

包接化合物の粉末X線データのピーク

面間隔(オングストローム); 14.866(I/I<sub>0</sub>; 100)、4.453(I/I<sub>0</sub>; 43)、2.866(I/I<sub>0</sub>; 21)、3.501(I/I<sub>0</sub>; 20)

包接化合物の赤外線スペクトル

IR (cm<sup>-1</sup>); 1710.0、1376.9、1510.0、3365.2

#### 実施例2

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1gおよび2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミド1gにメタノール4mlを加え、50℃に加熱して溶解した。この溶液に水9mlを加え冷蔵庫で1日放置した。生じた結晶を吸引濾過後、減圧乾燥し、粉末の白色結晶1.9gを得た。得られた白色結晶は、素手で取り扱っても皮膚に対する刺激はなかった。この粉末中のハロシアンアセトアミドの含有率を液体クロマトグラフィーにて定量したところ、含有率は50.7重量%であった。

#### 【0040】実施例3

4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン1gおよび2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミド1gにメタノール4mlを加え、50℃に加熱して溶解した。この溶液に水10mlを加え冷蔵庫で1日放置した。生じた結晶を吸引濾過後、減圧乾燥したところ、粉末の白色結晶1.8gを得た。得られた白色結晶は、素手で取り扱っても皮膚に対する刺激はなかった。この粉末中のハロシアンアセトアミドの含有率を液体クロマトグラフィーにて定量したところ、含有率は49.2重量%であった。

#### 【0041】実施例4

2, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジクロロフェニルスルホン1gおよび2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミド1gにメタノール4mlを加え、50℃に加熱して溶解した。この溶液に水9mlを加え冷蔵庫で1日放置した。生じた結晶を吸引濾過後、減圧乾燥し、粉末の白色結晶1.9gを得た。得られた白色結晶



は、素手で取り扱っても皮膚に対する刺激はなかった。この粉末中のハロシアノアセトアミドの含有率を液体クロマトグラフィーにて定量したところ、含有率は42.1重量%であった。

#### 【0042】試験例1（耐候性試験）

実施例1で調製した白色結晶、及び比較例として2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド各々1gをそれぞれポリ袋に入れ、耐候性試験の条件（湿度90%、温度60℃、紫外線強度2.8w/m<sup>2</sup>）下で約300時間放置した。300時間後において、実施例1で調製した白色結晶は白色を維持し変化は認められなかったが、比較例の2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドは淡黄色に変色していた。

\* 【表1】

表1

供 試 菌	抗菌力MIC (μg/ml)	
	実施例1	比較例
1) バチリス ズブチリス ( <i>Bacillus subtilis</i> )	39.2	39.2
2) スタファイロコッカス アウレウス ( <i>Staphylococcus aureus</i> )	78.5	78.5
3) エシェリキア コリー ( <i>Escherichia coli</i> )	78.5	78.5
4) シュウドモナス エルギノサ ( <i>Pseudomonas aeruginosa</i> )	39.2	39.2
5) セラチア マルセッセンス ( <i>Serratia marcescens</i> )	78.5	78.5
6) アスペルギルス ニガー ( <i>Aspergillus niger</i> )	>157	>157
7) ペニシリウム シトリナム ( <i>Penicillium citrinum</i> )	>157	>157
8) クラドスポリウム クラドスポリオイデス ( <i>Cladosporium cladosporioides</i> )	>157	>157
9) ムコール スピネッセンス ( <i>Mucor spinescens</i> )	>157	>157
10) ロドトルラ ルブラ ( <i>Rhodotorula rubra</i> )	>157	>157
11) サッカロミセス セレビスシアエ ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> )	>157	>157

表1より、実施例1と比較例では、抗菌力に差異はなく、包接の有無に拘らず、抗菌力は同じであることがわかる。

※ 【表2】

表2

	シアン化水素生成量 (mg/kg)
比較例	550
実施例1	2.6

#### 【0046】試験例3

実施例1で調製した殺菌剤（包接化合物）500g、および比較例として2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド500gを、デシケーター（容量3.8L）に入れ、60℃で3日間放置した後、生成したシアン化水素を、北川式採取器を用いて検知管の変色を観察することにより、定量し、試料1kg当たりのシアン化水素の生成量（mg）に換算した。結果を表2に示す。

#### 【0047】

※

#### \* 【0043】試験例2（抗菌力測定）

グルコース寒天培地を用いた倍数希釈法を利用し、細菌では33℃×18時間、かび、酵母では28℃×3日間培養し、最小発育阻止濃度（MIC, μg/ml）を求めた。

【0044】試料としては実施例1で調製した殺菌剤を用い、比較例として2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドを水に溶解した溶液を使用した。なお、試験においては両者の2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドの量が同一となるように試料を調製した。供試菌及び測定結果を表1に示す。

#### 【0045】

【表1】

表2より、明らかなように、ビスフェノール系化合物で処理して包接化合物とすることにより、シアンガスの発生を大幅に低減できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

(A 0 1 N 41/10

37:34)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所